

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-202060

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

B01D 53/86  
B01J 23/38  
B01J 23/42  
B01J 23/44  
F25J 3/02

(21)Application number : 10-011985

(71)Applicant : LINDE AG

(22)Date of filing : 07.01.1998

(72)Inventor : HAEUSINGER PETER  
SCHOEDEL NICOLE  
LASSMANN EBERHARD  
ROHDE WILHELM  
FRITZ PETER MATTHIAS  
WENNING ULRIKE  
MEILINGER MATTHIAS

(30)Priority

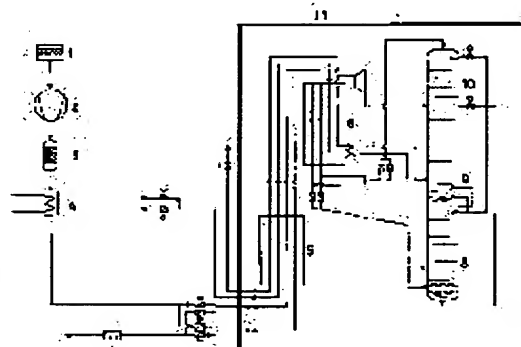
Priority number : 97 19700644 Priority date : 10.01.1997 Priority country : DE

## (54) METHOD OF REMOVING ACETYLENE IN AIR SEPARATION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove acetylene to the residual concentration in the order of ppb with inexpensive equipment by oxidizing acetylene in air at specified concentration by a catalyst before air is caused to flow in heat exchangers for cooling air and removing water and carbon dioxide in the heat exchangers.

**SOLUTION:** Air 1 to be separated is fed to an air compressor 2 through a filter 1, and the air whose pressure has been elevated there is fed to a catalyst 3, for example, in which a palladium coating film is formed on an alumina carrier to oxidize acetylene at temperatures of 70-130° C. Next, after the air from which acetylene has been removed is cooled by a recooling 4, it is fed to a pair of regenerative heat exchangers 5, 6 arranged in a cold box casing 11 wherein the flow direction therein is switchable to cool it to the dew point thereof and remove carbon dioxide and water from the air. And then, it is fed to a distillation column 10 provided with a pressure column 8, a main condenser 9 and a low pressure column 10 of a low temperature air separator similarly arranged in the casing 11 to catch and recover oxygen.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-202060

(43)公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/86

B 0 1 D 53/36

G

B 0 1 J 23/38

B 0 1 J 23/38

M

23/42

23/42

M

23/44

23/44

M

F 2 5 J 3/02

F 2 5 J 3/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号

特願平10-11985

(22)出願日

平成10年(1998) 1月7日

(31)優先権主張番号

1 9 7 0 0 6 4 4 . 2

(32)優先日

1997年1月10日

(33)優先権主張国

ドイツ (D E)

(71)出願人 391009659

リンデ アクチエンゲゼルシャフト

L I N D E A K T I E N G E S E L L S  
C H A F T

ドイツ連邦共和国 ヴィースバーデン ア  
ブラハム-リンカーン-シュトラッセ 21

(72)発明者 ベーター・ホイジンガー

ドイツ連邦共和国 81375 ミュンヘン、  
アム・ブロンベルシュラーケ 26

(72)発明者 ニコレ・シェーデル

ドイツ連邦共和国 81477 ミュンヘン、  
アルフレット・クービン・ヴェーク 30

(74)代理人 弁理士 佐藤 正年 (外1名)

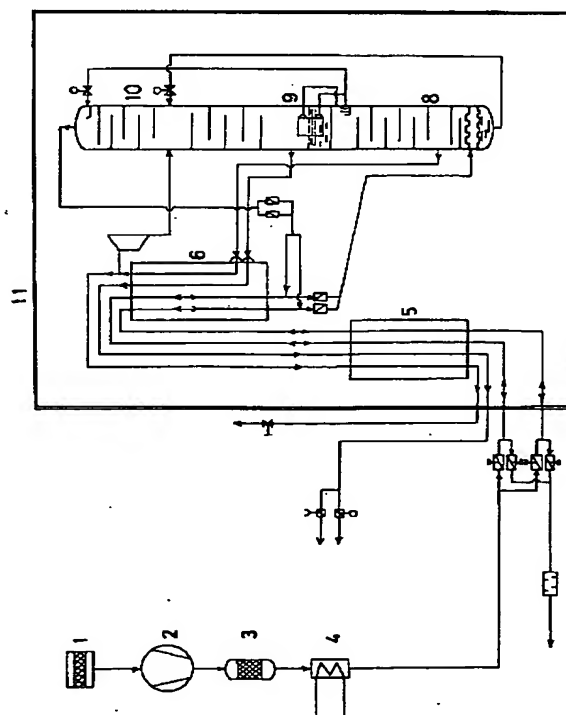
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 空気分離におけるアセチレン除去方法

(57)【要約】

【課題】 空気分離設備において水や二酸化炭素の除去に有利な切換式熱交換器を有効利用したうえで空気分離設備の高温領域で分子篩および付加的な加熱または冷却装置を用いることなくアセチレンをppb オーダーの残留濃度にまで除去することのできる低圧損で設備投資及びエネルギー消費コストの低いアセチレン除去方法を提供する。

【解決手段】 空気を圧縮し、切換可能な熱交換器内で冷却し、次いで蒸留塔内で分離する深冷空気分離において、空気が熱交換器に流入する前にアセチレンを70～130℃、好ましくは80～110℃の温度で触媒により酸化する。酸化で生じた水と二酸化炭素は実質的に熱交換器内で空気から除去する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 空気を圧縮し、少なくとも1つの切換可能な熱交換器内で冷却し、次いで少なくとも1つの蒸留塔内で深冷分離操作するに際し、前記熱交換器(5)に流入する以前に前記空気中のアセチレンを70～130℃の温度で触媒により酸化すると共に、水と二酸化炭素を実質的に前記熱交換器(5)の内部で前記空気から除去することを特徴とする空気分離におけるアセチレン除去方法。

【請求項2】 前記触媒(3)として担体上に支持された貴金属を使用することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記触媒(3)として担体上に支持されたパラジウムPd又はプラチナPtを使用することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記触媒(3)として金属酸化物又は金属酸化物の混合物を使用することを特徴とする請求項1に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、空気を圧縮し、少なくとも1つの切換可能な熱交換器内で冷却し、次いで少なくとも1つの蒸留塔内で深冷分離操作する際の空気からアセチレンを除去するための方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】従来より空気分離設備の稼働には、空気から水蒸気と二酸化炭素を除去する目的で、流れの向きを切換可能な熱交換器、例えば再生式熱交換器、即ちレーフェクス(Revex)が使用されたり、或いは分子篩による循環吸着装置が使用されたりしている。生成される酸素と窒素の合計量が導入空気量の50%未満となるような設備では、流れの向きを切換可能な熱交換器を利用することにより、供給される高温空気と低温残留ガスとの間の切換操作のたびに水蒸気や二酸化炭素等の障害成分が熱交換器から排出除去できるという利点が得られる。

【0003】しかしながらこのような設備における大きな欠点は、炭化水素、特にアセチレンが空気から完全には除去されず、液体酸素中に蓄積されることである。アセチレンの濃度がその溶解限界を超えるとアセチレンが結晶化し、きわめて引火し易い爆発性混合物を生じる。それ故に、酸素への溶解性が低いことからアセチレン濃度は1ppmを超えるべきではないとされている。

【0004】このため、流れの向きを切換可能な熱交換器を使用した設備では、低温で殆どのアセチレンを吸着する循環吸着装置と組合せた、いわゆる気相吸着装置又は圧力塔吸着装置が使用されている。これら吸着装置は、特定の稼働時間の後に再生のための切換が必要であるので、対構成で配置されている。

【0005】このような吸着装置の稼働コストはかなり高く、この場合、吸着装置は分子篩の回復後に空気分離設備の高温領域内、即ち熱交換器の前に取付けられる。

これらの分子篩はアセチレンを吸着するだけでなく、水蒸気及び二酸化炭素もきわめて良好に吸着し、従って深冷液化のために流れの向きを切換可能な熱交換器を使用することはもはや必ずしも必要ではない。

【0006】分子篩の吸着作用は温度に強く依存する。このため、経済上の理由から分子篩は周囲温度に応じて5℃～25℃で稼働され、圧縮装置から送り出されてくる分離すべき空気には予備冷却操作が一般に必要である。分子篩で生じる圧損も不利に作用し、特に再生ガスの加熱段階における設備のエネルギー消費を増加してしまう。しかも分子篩は前記切換式の熱交換器を備えた設備の吸着装置よりも本質的に大形であり、そのことから設備投資コストも高くなることになる。

【0007】深冷方式の空気分離設備における主な危険要因は、酸素に溶解し難いアセチレンの存在である。一方、同様に分子篩による吸着装置で不完全の限られた吸着しか受けないプロパンやエチレン、或いは分子篩による吸着装置では殆ど吸着できないメタンやエタン等、アセチレン以外の他の炭化水素は酸素に対する溶解性が良好であり、これらの炭化水素が許容程度を超えて濃縮されるような事態は、一般には主凝縮器、即ち主濃縮箇所から特定量の液化成分を導出し、次いでこれを蒸発させることにより防止することが可能である。

【0008】文献「深冷空気分離設備の安全設計と操作」(Chem. Eng. Prog., Vol.11, No.52, PP.441～447, 1956)には、空気分離設備内で空気がアセチレンによって強く汚染(10～30 ppm)されている領域でアセチレンを触媒により除去することが提案されている。この場合、圧縮装置の後段で高温の空気が特殊な触媒に通され、触媒内でアセチレン含量が1ppm以下に低下される。但し、アセチレン濃度を数ppbまでに強く低下させることはできない。しかもこの触媒が確実に働くのは温度が十分に高いときだけである。

**【0009】**

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、分離されるべき空気からアセチレンを取り除くことができ、上記の諸欠点を有していない、冒頭に述べた形式の簡単で経済的な除去方法を提供することであり、具体的には空気分離設備において水や二酸化炭素の除去に有利な流れの向きを切換可能な熱交換器を有効利用したうえで空気分離設備の高温領域で分子篩および付加的な加熱または冷却装置を用いることなくアセチレンをppbオーダーの残留濃度にまで除去することのできる低圧損で設備投資及びエネルギー消費コストの低いアセチレン除去方法を提供することにある。

**【0010】**

【課題を解決するための手段】この課題は、本発明によれば、空気を圧縮し、流れの向きを切換可能な少なくとも1つの切換式熱交換器内で冷却し、次いで少なくとも1つの蒸留塔内で深冷分離操作するに際して、前記空気

が熱交換器に流入する前に、空気中のアセチレンを70～130℃、好ましくは80～110℃の温度で触媒により酸化し、この酸化によって生じた水と二酸化炭素を実質的に前記熱交換器の内部で空気から除去することによって解決される。

【0011】本発明によれば、アセチレン除去部は水・二酸化炭素除去部の前段に設けられる。アセチレンは未だ空気が熱交換器に流入する以前に、即ち空気分離設備の高温領域内で空気から実質的に除去され、またアセチレンの酸化で生じた水と二酸化炭素は切換式の熱交換器、例えば再生式熱交換器、即ちレーフェクス、の内部で空気から除去される。単数又は複数の熱交換器に流入する以前に空気が付加的装置によって加熱されたり冷却されたりすることがなく、従ってこの方法は簡単安価に実現することができる。

【0012】深冷空気分離設備において空気はまず多段圧縮装置内で圧縮され、この場合、各圧縮段の後段で空気の間冷却が行われる。本発明によれば、アセチレンは触媒による酸化によって空気から除去される。その際に、アセチレン除去用の触媒に空気が70～130℃、好ましくは80～110℃の温度で供給される。これにより、触媒は圧縮装置の最終圧縮段と再冷却器との間に配置することができる。触媒による酸化の後のアセチレン濃度は1ppb未満である。アセチレンの除去された空気は引き続き再冷却器を介して流れの向きを切換可能な熱交換器内に送られ、その内部において水と二酸化炭素が外部へ取り出される。

【0013】有利には、担体上に支持された貴金属が触媒として使用される。これによりアセチレンを高い効率で空気から除去することができる。この場合、貴金属触媒としては、例えば $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の担体上に支持されたプラチナPtやパラジウムPd等が特に適していることが判明している。

【0014】また、触媒として特に $\text{MnO}_2$ 、ホブカライト、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 等の金属酸化物又はこれら金属酸化物の混合物を使用することも有利である。というのも、分離される空気からのアセチレンの除去を圧縮装置の最終圧縮段の出口側温度において良好に達成できるからである。

【0015】本発明による方法は先行技術に比べて顕著な利点を有する。例えば空気分離設備における高温領域でのアセチレン除去は低温領域で行う場合よりも技術的に簡単に実現することができる。この除去操作には空気の付加的な加熱及び／又は冷却を必要とすることなく実施でき、これにより、例えば付加的熱交換器を省くことができる。そのことから、設備投資の点でもエネルギー消費の点でも著しい節約をはかることができる。空気から二酸化炭素及び水を除去する操作は切換可能な熱交換器内で行われる。このため、アセチレン除去用に配置される触媒は比較的小さな寸法に設計可能である。本発明

による除去方法は、極めて大きな設備、そして酸素のみが分離される設備に特に適している。

【0016】送入された空気を圧縮する際、圧縮熱によって空気が過度に加熱されることのないように注意しなければならない。さもないと、圧縮装置の有効仕事率が過剰に上昇してしまうからである。この理由から、圧縮は一般に多段で行われ、圧縮熱を排出する冷却器が段間に設けられている。本発明により選択された70～130℃の温度範囲によって、触媒の前で空気を予熱することを省くことができ、空気の圧縮は比較的低い温度で実行することができる。これにより、従来法に比べて大幅なエネルギーの節約が実現可能である。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、略示図面に基いて本発明の好ましい実施形態を例示的に説明する。図1において、分離されるべき空気はエアフィルタ1を介して空気圧縮機2に供給される。この空気圧縮機2は多段式に構成されており、各圧縮段の間で空気の間断的な冷却が行われる。圧縮機2から出てくる空気はそれに続く再冷却部の前で80℃～110℃の温度である。アセチレン含量は約10ppb程度であり、場合によっては数ppmにまで達することもある。空気はそれ以上加熱されることなく触媒3内に直接的に送られ、そのなかでアセチレンが酸化される。この触媒としては、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )担体上に被膜形成されたパラジウム(Pd)を用いた。触媒による酸化反応の後の空気中のアセチレン濃度は1ppb未満である。これにより、他にアセチレン除去装置を必要とすることなく分離設備内の液体酸素にアセチレンが危険な濃度で濃縮されることが防止される。

【0018】アセチレンが除去された空気は、触媒3の後段で圧縮機2の通常の再冷却器4により冷却され、引き続き一對の再生式熱交換器(レーフェクス)5、6に供給される。流れの向きを切換可能なこれらの熱交換器5、6内で空気は露点にまで冷却され、二酸化炭素と水が空気から除去される。レーフェクス5、6に続く通常の深冷空気分離設備の蒸留塔は圧力塔8と主凝縮器9と低圧塔10とを備えており、この低圧塔によって周知の如くに酸素が獲得される。空気分離設備の低温部全体はコールドボックス外被11内に配置されている。

【0019】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明によるアセチレン除去方法では空気分離設備における高温領域でアセチレン除去操作を行うので低温領域で行う場合よりも技術的に簡単に実現でき、この除去操作には空気の付加的な加熱及び／又は冷却を必要とすることがないので例えば付加的な熱交換器を省くことができ、設備投資の点でもエネルギー消費の点でも著しい節約をはかることが可能である。

【0020】また、空気から二酸化炭素及び水を除去する操作は切換可能な熱交換器内で行われるため、アセチ

レン除去用に配置される触媒は比較的小さな寸法に設計可能である。

【0021】更に、段間に冷却器を配した多段圧縮が一般に行われる深冷空気分離において本発明により選択された70～130℃の温度範囲でアセチレンの除去操作を行うことにより、触媒の前で空気を予熱することを省くことができ、空気の圧縮も比較的低い温度で実行することができるので、従来法に比べて大幅なエネルギーの節約が実現可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

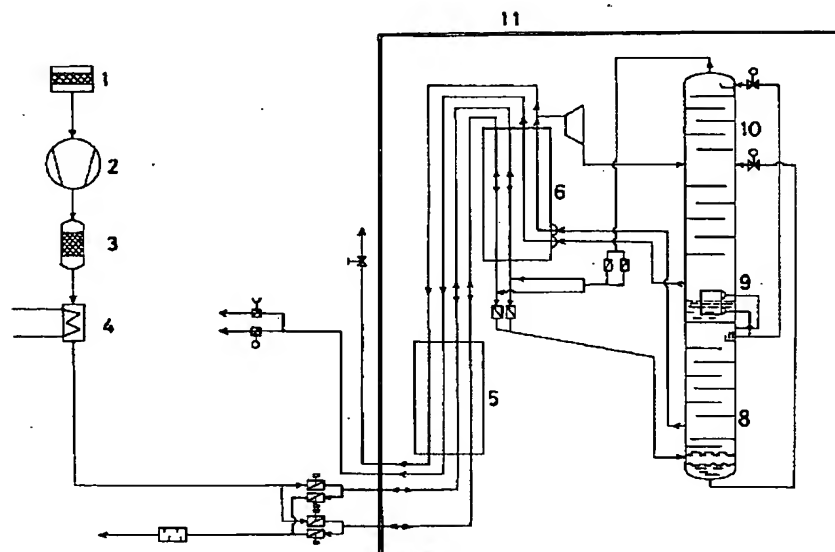
【図1】本発明に従って深冷空気分離設備の高温領域でアセチレンを除去するための実施形態の一例を示す概略

系統図である。

#### 【符号の説明】

- 1：エアフィルタ
- 2：多段圧縮装置
- 3：触媒
- 4：再冷却器
- 5：再生式熱交換器（レーフェクス）
- 6：再生式熱交換器（レーフェクス）
- 8：圧力塔
- 9：主凝縮器
- 10：低压塔
- 11：コールドボックス外被

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 エーベルハルト・ラスマン  
ドイツ連邦共和国 82049 プラッハ、  
レーメルシュトラッセ 21

(72)発明者 ウィルヘルム・ローデ  
ドイツ連邦共和国 81476 ミュンヘン、  
フォルシュテンリーダー・アレー 20

(72)発明者 ペーター・マティーアス・フリッツ  
ドイツ連邦共和国 82008 ウンターハッ  
シンク、トゥルーデリンガー・シュトラッ  
セ 21

(72)発明者 ウルリケ・ヴェーニンク  
ドイツ連邦共和国 85757 カールスフェ  
ルト、アーダルベルト・シュティフター・  
シュトラッセ 6

(72)発明者 マティーアス・マイリンガー  
ドイツ連邦共和国 81369 ミュンヘン、  
ヨハン・クランツェ・シュトラッセ 53